

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

J4

(11)Publication number : 2001-318248

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

G02B 6/12

G02B 6/13

(21)Application number : 2000-139682

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 12.05.2000

(72)Inventor : YOSHIMURA MOTOMU

KUMADA TERUHIKO

HIRAMATSU SEIKI

MINAMI SHINTAROU

NAKAO YUKIYASU

NISHIOKA TAKAHIRO

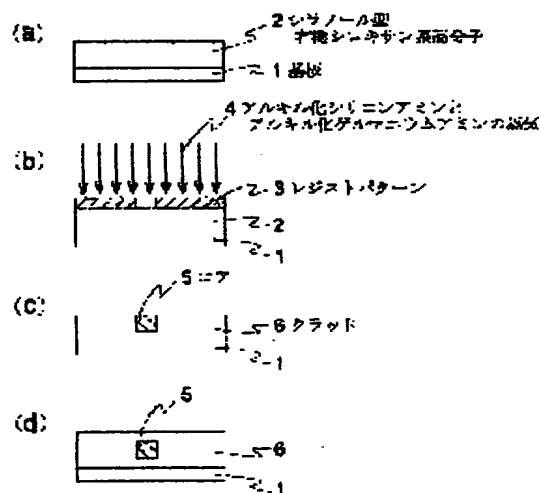
KURATA TETSUYUKI

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYMERIC OPTICAL WAVEGUIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate manufacturing steps efficient and to reduce manufacturing cost, because the application of the materials of a polymeric waveguide is carried out in only two steps, using the same polymer and to easily provide a multifunctional-multilayered optical waveguide as well as to accurately and easily manufacture single-mode and multi-mode waveguides.

SOLUTION: A silanol type organosiloxane polymer is applied on a substrate, patterned and exposed to vapor of an alkylated germanium amine or vapors of an alkylated silicon amine and an alkylated germanium amine to form a core part.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

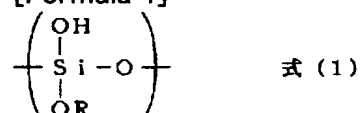
[Claim 1] The manufacture approach of the optical waveguide characterized by putting to the steam of the mixture of an alkylation germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine after applying a silanol mold organic siloxane system giant molecule on a substrate, applying a resist on it and carrying out patterning.

[Claim 2] The manufacture approach of the optical waveguide characterized by performing a process according to claim 1 twice or more, and using the resist pattern same each time always.

[Claim 3] It is the manufacture approach of the optical waveguide characterized by performing a process according to claim 1 twice or more, and using a different resist pattern from others of them at least at once.

[Claim 4] The manufacture approach of optical waveguide according to claim 1, 2, or 3 that a silanol mold organic siloxane system macromolecule is a macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (1).

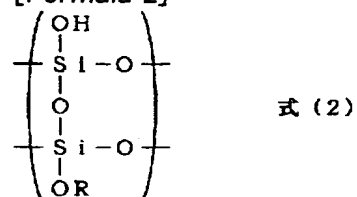
[Formula 1]



(R expresses the phenyl group which can have the alkyl group, alkyl group, or halogen which can have a halogen among a formula (1))

[Claim 5] The manufacture approach of optical waveguide according to claim 1, 2, or 3 that a silanol mold organic siloxane system macromolecule is a macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (2).

[Formula 2]



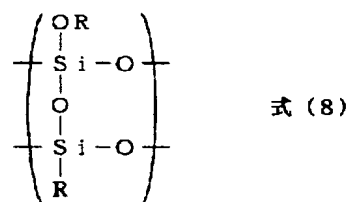
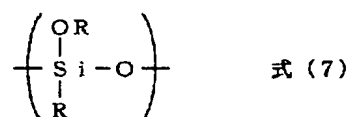
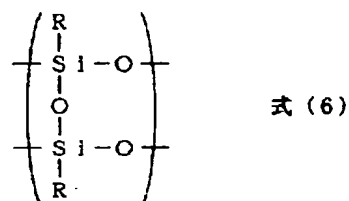
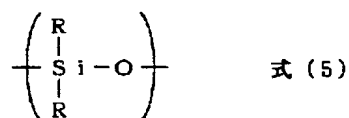
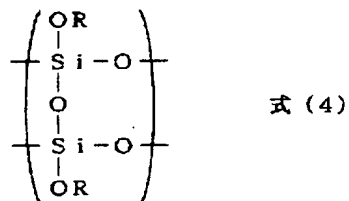
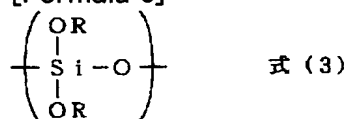
(R expresses the phenyl group which can have the alkyl group, alkyl group, or halogen which can have a halogen among a formula (2))

[Claim 6] The manufacture approach of optical waveguide according to claim 1, 2, or 3 that a silanol mold organic siloxane system macromolecule is a copolymer macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a formula (1), and a formula (2).

[Claim 7] The repeat unit expressed with the repeat unit and/or formula (2) to which a silanol mold organic siloxane system macromolecule is expressed with a formula (1), The repeat unit expressed with a formula (3), the repeat unit expressed with a formula (4), The repeat unit expressed with a formula (5), the repeat unit expressed with a formula (6), The manufacture approach of the optical waveguide according to claim 1, 2, or 3 which is the copolymer

macromolecule which has at least one repeat unit chosen from the group which consists of a repeat unit expressed with the repeat unit and formula (8) which are expressed with a formula (7).

[Formula 3]



[Claim 8] The manufacture approach of the optical waveguide according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 characterized by changing suitably the mixed ratio of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine.

[Claim 9] Optical waveguide manufactured by the approach claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, and 7 or given in eight.

[Claim 10] Optical waveguide which the clad section consists of a silanol mold organic siloxane system macromolecule (parent macromolecule), and consists of a macromolecule with which the core section has the structure which permuted some or all of a hydroxyl group of an organic siloxane system macromolecule by the trialkyl germanium NOKISHI radical or the trialkyl siloxy radical, and the trialkyl germanium NOKISHI radical.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical waveguide which has the function which processes suitably in detail the optical information which was made to connect with an optical fiber and has been sent from the optical fiber in optical information communication equipment about optical waveguide and its manufacture approach, and outputs optical information to an optical fiber again, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Inorganic material systems, such as quartz glass and a semiconductor, are well used for the conventional optical waveguide. There is little joint loss with an optical fiber, and especially the waveguide property of the light of 1.3-micrometer band used for optical communication and 1.55-micrometer band is excellent in inorganic system optical waveguide, especially a quartz system. However, since construction material is weak, it is easy to damage physically, and a large area-izing are also difficult also for workability (JP,10-3013,A).

[0003] In the inorganic material, the researches and developments which use an organic material for optical waveguide are also done from problems -- heavy [the ingredient itself], not easy to process it, and it is easy to damage. As an organic material, an acrylate system giant molecule, a carbonate system giant molecule, the amide system giant molecule, the imide system giant molecule, the urethane system giant molecule, the epoxy system giant molecule, etc. are examined (JP,11-133254,A, JP,11-23871,A, JP,10-170739,A, JP,10-332962,A). in an organic material, large-area-izing with easy workability is possible -- etc. -- it has the advantage (Imamura, a macromolecule, 43 volumes, No. 4, p.271 (1994)). Moreover, it is rich in flexibility and a configuration can also consider various things (JP,11-38241,A).

[0004] However, the waveguide property of the light of 1.3-micrometer band used for optical communication and 1.55-micrometer band is inferior compared with the inorganic material for the optical absorption in the infrared region of own C-H coupling of a molecule, which constitutes the macromolecule, and the optical absorption in the infrared region of O-H association by the moisture which sticks to organic macromolecule waveguide (JP,6-109936,A). Moreover, a joint property with silica optical fiber is also bad, and joint loss is large. Moreover, in order to form the clad section and the core section, it is necessary to prepare at least two kinds of macromolecules. Furthermore, although solder is used for association with an accumulation substrate, it is difficult to bear the solder temperature (Imamura, a macromolecule, 43 volumes, No. 4, p.271 (1994)). Moreover, familiarity by the substrate is also bad (JP,61-240207,A). Therefore, there is a fault in which macromolecule waveguide exfoliates from a substrate.

[0005] In order to solve this fault, research which uses an organic silicon system macromolecule as a waveguide ingredient is done (JP,6-109936,A, JP,6-172533,A, JP,5-66301,A, JP,3-188402,A, JP,61-240207,A). In using a silicon system ingredient for a substrate, being hard of adhesion becomes that familiarity is good for each other since waveguide is also the same silicon system ingredient, and exfoliation takes place well. Moreover, since it is a silicon system ingredient, thermal resistance is also good, and since the organic silicon system macromolecule

is used, brittleness is also solved.

[0006] Since the refractive-index difference of the core section and the clad section is produced also in the case of this silicon system ingredient, various examination is made. A typical approach is an approach using two kinds of silicon system macromolecules with which the chemical structures differ. For example, it is changing the part of the organic nature of a substituent (JP,10-36511,A). It is the approach of using for core materials the macromolecule which has the organic substituent which transposed the silicon element of the frame of an organic silicon system macromolecule to one more by the metallic element trivalent [other] and tetravalent (JP,5-66301,A). In this case, an organic silicon system macromolecule and the compound which has other metallic elements are made to react, another macromolecule which permuted the silicon element of a frame by other metallic elements is created, and this macromolecule is used as core materials. For this reason, the chemosynthesis which permutes the silicon which forms the frame of an organic silicon system macromolecule by other metallic elements is needed.

[0007] Furthermore, by such ingredient system, creation of optical waveguide applies an organic silicon system macromolecule first on a substrate, applies another macromolecule used as core material on it, will form a core pattern and will apply an organic silicon system macromolecule as an up clad on it further. That is, the spreading process of a macromolecule is required 3 times at least. Moreover, it is necessary to compound the macromolecule of another metal system which made silicon permute.

[0008] There were the above various troubles in the optical waveguide using an old organic macromolecule system ingredient.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, in the optical waveguide using the conventional organic macromolecule system ingredient, when it uses except an organic silicon system macromolecule, familiarity by the substrate is bad, and since there is absorption in the near-infrared region of O-H association of C-H coupling on the chemical structure and the moisture which sticks to an ingredient, waveguide loss in 1.3-micrometer region and 1.55-micrometer region which are used by optical communication becomes large. Moreover, a pair solder heat characteristic is also bad and joint loss with a quartz fiber also becomes large further. Moreover, in order to solve these troubles, even if it uses an organic silicon system macromolecule, it is necessary to use at least two kinds of macromolecules as core material and a clad plate. The spreading process of at least 3 times of giant molecules and the etching process of the core section are needed for formation of the minimum of a lower clad, a core, and an up clad.

[0010] In this invention, after applying a silanol mold organic siloxane system giant molecule on a substrate and forming a resist pattern on it, the optical waveguide of a polymeric-materials system tends to be formed by the approach of putting to the steam of the mixture of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine, and it is going to solve the fault of a Prior art mentioned above.

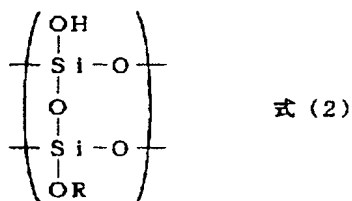
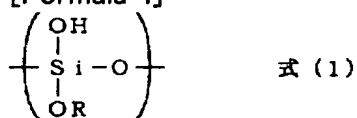
[0011]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention applies a silanol mold organic siloxane system macromolecule on a substrate. The manufacture approach of the optical waveguide characterized by putting to the steam (vapor) of the mixture of an alkylation germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine after applying a resist on it and carrying out patterning (claim 1), The manufacture approach of the optical waveguide characterized by performing a process according to claim 1 twice or more, and performing an optical exposure of the image same each time always (claim 2), The manufacture approach of the optical waveguide characterized by performing a process according to claim 1 twice or more, and performing an optical exposure of the different, image at least at once from others of them (claim 3), The manufacture approach of optical waveguide using the macromolecule expressed with a formula (1) by the silanol mold organic siloxane system macromolecule (claim 4), The manufacture approach of optical waveguide using the macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (2) by the silanol mold organic siloxane system macromolecule (claim 5), The manufacture approach of optical waveguide using the copolymer macromolecule which

has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a formula (1) by the silanol mold organic siloxane system macromolecule, and a formula (2) (claim 6), The repeat unit expressed with the repeat unit and/or formula (2) which are expressed with a formula (1) by the silanol mold organic siloxane system macromolecule, The repeat unit expressed with a formula (3), the repeat unit expressed with a formula (4), The repeat unit expressed with a formula (5), the repeat unit expressed with a formula (6), The manufacture approach of optical waveguide using the copolymer macromolecule which has at least one repeat unit chosen from the group which consists of a repeat unit expressed with the repeat unit and formula (8) which are expressed with a formula (7) (claim 7), The manufacture approach of the optical waveguide characterized by changing suitably the mixed ratio of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine (claim 8), It is related with the optical waveguide (claim 10) which the optical waveguide (claim 9) and the clad section which are manufactured by the aforementioned approach consist of a silanol mold organic siloxane system macromolecule, and consists of an organic siloxane system macromolecule with which the core section has a trialkyl germanium NOKISHI radical in a side chain.

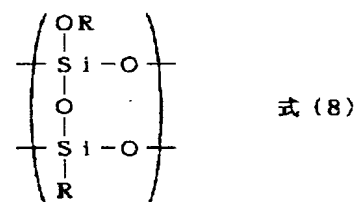
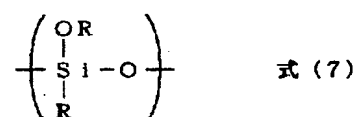
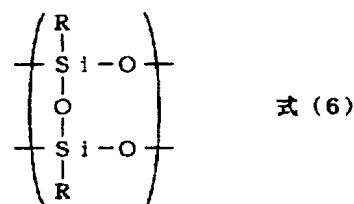
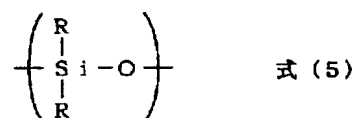
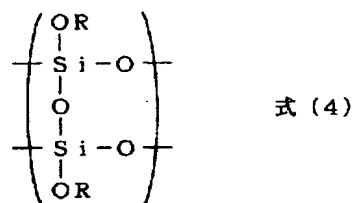
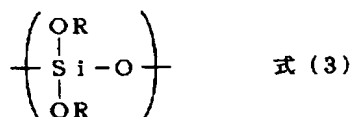
[0012]

[Formula 4]



[0013]

[Formula 5]



[0014] Formula (1) In - (8), R expresses the phenyl group which can have the alkyl group, alkyl group, or halogen which can have a halogen.

[0015]

[Embodiment of the Invention] There is optical waveguide which generally has the core section with a large refractive index and the clad section with the low refractive index which encloses the core section as optical waveguide. The clad section consists of a silanol mold organic siloxane system macromolecule, and the optical waveguide of this invention consists of a macromolecule with which the core section has the structure which permuted some or all of a hydroxyl group of a silanol mold organic siloxane system macromolecule by the trialkyl germanium NOKISHI radical or the trialkyl siloxy radical, and the trialkyl germanium NOKISHI radical.

[0016] By the manufacture approach of this invention, optical waveguide is manufactured by using a silanol mold organic siloxane system macromolecule as a parent macromolecule. According to this invention, the OH radical of the macromolecule which forms the core section can obtain the optical waveguide permuted by the alkylation germanium NOKISHI radical (trialkyl germanium NOKISHI radical) by using a silanol mold organic siloxane system macromolecule as a parent macromolecule.

[0017] The part which consists of a component which made the germanium element (trialkyl germanium NOKISHI radical) permute by the side chain (OH radical) of a silanol mold organic siloxane system giant molecule can be made to form by applying a silanol mold organic siloxane system giant molecule on a substrate, and putting to the steam of the mixture of an alkylation

germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine, after applied and carrying out patterning (a pattern is formed) of the resist on it. This part has a large refractive index and it can make it the core section.

[0018] As a substrate, a quartz, silicon, silicon oxide, glass, the ceramics, gallium arsenide, etc. can be used, for example.

[0019] As a silanol mold organic siloxane system macromolecule used as a basic material (parent ingredient), a straight chain-like macromolecule and a ladder mold macromolecule can be used, for example. As molecular weight of a silanol mold organic siloxane system macromolecule, 10000-100000 are desirable. When there is an inclination for the film production nature as a poly membrane to become [molecular weight] a defect less than by 10000 and 100000 is surpassed, there is an inclination for the membranous quality of a poly membrane to become an ununiformity. As a silanol mold organic siloxane system macromolecule For example, the macromolecule which has the repeat unit of a formula (1), the macromolecule which has the repeat unit of a formula (2), The copolymer macromolecule which has at least one of the copolymer macromolecule which has the repeat unit of a formula (1) and the repeat unit of a formula (2), the repeat unit of a formula (1) and/or the repeat unit of a formula (2), and the repeat units of either a formula (3) - a formula (8) can be raised. That is, the silanol mold organic siloxane system macromolecule obtained combining suitably the repeat unit expressed with a formula (1) - a formula (8) and other repeat units can be used. Among a formula (1) - a formula (8), although R can be made into an alkyl group, as for the carbon number of an alkyl group, it is desirable that it is 1-7, and it is 1-5 more preferably. When a carbon number surpasses 5, there is an inclination for the glass transition point of a macromolecule to become low.

[0020] The thickness of a resist is usually 3-10 micrometers, and its 5-micrometer order is desirable.

[0021] As an alkylation silicon amine, the trialkyl silicon amine expressed with a formula (9) can be used, for example. As an alkylation germanium amine, the trialkyl germanium amine expressed with a formula (10) can be used, for example. the inside of a formula (9) and a formula (10), and R -- an alkyl group -- expressing -- desirable -- a carbon number -- 1-6 -- the alkyl group of 1-3 is expressed more preferably. If a carbon number surpasses 6, the reaction effectiveness which causes a permutation by gaseous phase reaction will fall.

(SiR₃)₂NH Formula (9)

(GeR₃)₂NH Formula (10)

[0022] Exposure of the steam of the mixture of an alkylation germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine can be performed for example, in a nitrogen air current.

[0023] Although steamy exposure can be performed while vapor pressure is usually 100-10 pascals, near 30 pascal is desirable. When vapor pressure surpasses 100 pascals, there is an inclination which an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine stop being able to evaporate easily, by less than 10 pascals, it evaporates too much conversely, and there is an inclination for reaction effectiveness to fall.

[0024] Although steam temperature can usually be made into 150-250 degrees C, near 200 degree C is desirable. If there is an inclination for which an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine stop steam temperature being able to evaporate easily at less than 150 degrees C and 250 degrees C is surpassed conversely, it will evaporate too much, and there is an inclination for reaction effectiveness to fall.

[0025] As for steamy exposure, it is usually desirable to carry out for 30 - 60 minutes. There is an inclination for a substitution reaction to occur also except the core formation section if there is an inclination which the substitution reaction according [an exposure period] to an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine at less than 30 minutes does not complete and 60 minutes is surpassed.

[0026] By steamy exposure, H of the side chain (OH radical) of the silanol mold organic siloxane system macromolecule of a part from which the resist was removed can be permuted by alkylation germanium, the refractive index of the part can be enlarged, and it can consider as the core section. By this substitution reaction, the silanol part of a silanol mold organic siloxane

system macromolecule reacts with an alkylation silicon amine or an alkylation germanium amine, and serves as a trialkyl siloxy radical or a trialkyl germanium NOKISHI radical. By these substituents, the refractive index of these parts can be made larger than the refractive index of the original silanol mold organic siloxane system macromolecule section. That is, it can consider as the core section and the original silanol mold organic siloxane system macromolecule section can be made into the clad section.

[0027] Furthermore on this, the up clad section can be formed by applying what dissolved the original silanol mold organic siloxane system macromolecule in the solvent.

[0028] That is, while being able to form waveguide by making only one kind of macromolecule into a basic material (parent macromolecule), the spreading process of a macromolecule can also be managed with 2 times. Furthermore, the etching process of the core section can also be skipped. That is, it is not necessary for it not to be necessary to create newly another macromolecule with which refractive indexes differ, in order to form the core section, and to apply the macromolecule on the lower clad section, and to expose and etch at a waveguide configuration.

[0029] As a solvent in which a silanol mold organic siloxane system giant molecule is dissolved, methyl isobutyl ketone etc. can be used, for example. As concentration of the silanol mold organic siloxane system macromolecule at the time of making it dissolve in methyl isobutyl ketone, 10 - 15 % of the weight is desirable. At less than 10 % of the weight, since viscosity will become high too much if there is an inclination for spin coat film production to become difficult and 15 % of the weight is surpassed, since viscosity is too low, there is an inclination for spin coat film production to become difficult.

[0030] As for the thickness of an up clad, it is desirable that it is 10-25 micrometers. When there is an inclination for waveguide light to leak, for the thickness of an up clad to come out in less than 10 micrometers, and for waveguide loss to become large and 25 micrometers is surpassed, there is an inclination for a crack to arise, for dispersion of waveguide light to become large, and for waveguide loss to become large inside a cladding layer.

[0031] The difference in the refractive index of the clad section and the core section and the so-called relative index difference are very important as a property of optical waveguide. Relative index difference is usually made into 0.1 - 1.0%. The light of a single mode can be made to guide by making relative index difference into 0.3% or less. The light of a multimode can be made to guide by making relative index difference into 1.0% or less. Control of the refractive index of the clad section and the core section can be performed by controlling the rate of permuting a side chain by the germanium element.

[0032] Control of a permutation rate can be performed by controlling the mixing ratio of each amine in the mixture of for example, an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine. The mixed ratio of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine can be changed between 1:2-1:20 by the mole ratio. When the ratio of the alkylation germanium when setting an alkylation silicon amine to 1 is smaller than 2, there is an inclination for the refractive index of the core section not to become large enough, and when larger than 20, there is an inclination for refraction of the core section to become large too much.

[0033] Moreover, it can carry out repeatedly by controlling the rate of a repeat unit of having a silanol group, by making into a basic material (parent macromolecule) the copolymer macromolecule which has the unit and the repeat unit which has a silanol group which does not have a silanol group in a side chain, and performing the germanium permutation of a side chain.

[0034] The light of a single mode and a multimode can be made to guide, respectively by controlling the configuration of the core section in addition to the property of relative index difference. The light of a single mode can be made to guide by making the configuration of a core into 7-micrometer angle extent. On the other hand, the light of a multimode can make waves guide also with the core of the magnitude of dozens of micrometer angle. Formation and configuration control of the core section are performed by controlling the image of a resist pattern. On the other hand, about depth, it is controllable by the amount of exposure of an alkylation germanium amine. In order to make the depth of a core deep even to dozens of micrometers, it can attain by applying a silanol mold organic siloxane system giant molecule on a

substrate, and performing the process put to the steam of the mixture of an alkylation germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine twice [at least] or more using the always same resist pattern. The thickness of the core for which it asks can determine the count of a repeat of this process.

[0035] Furthermore, a waveguide property is changeable by changing the core configuration in each waveguide road layer. It can attain by applying a silanol mold organic siloxane system giant molecule on a substrate, performing the process put to the steam of the mixture of an alkylation germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine twice [at least] or more after resist pattern formation, changing the image of the resist pattern for every process, and carrying out. That is, multilayering optical waveguide can be formed.

[0036] By permuting the hydrogen atom of the alkyl group of the silanol mold organic siloxane system macromolecule of a basic material by the halogen, the photoconductive wave property in the wavelength region (1.3 micrometers and 1.55 micrometers) of the macromolecule optical waveguide of this invention can be raised more. As for the rate of halogenation, it is desirable that it is 70 - 100%, and it is 85 - 100% more preferably. There is an inclination for waveguide loss of the light (1.3 micrometers and 1.5 micrometers) which there is an inclination for absorption in the near infrared region according [a substitutional rate] to C-H coupling at less than 70% to increase, and is used by optical communication to become large. Moreover, thermal resistance can be raised more by permuting by the halogenation phenyl group. Other halogens are sufficient although a fluorine is effective as a halogen. By raising thermal resistance, the solder-proof property in the case of chip-izing can be raised. In this invention, it is expected that the thermal resistance of about 250 degrees C or more will be securable.

[0037]

[Example] As shown in example 1 drawing 1 , the photosensitive resist film was applied so that the silanol mold organic siloxane system giant molecule (parent giant molecule) which has the repeat unit expressed with a formula (1) might be applied on a silicon substrate and it might become 5-micrometer thickness (a) and on it, this resist film was performed by the usual approach, and patterning with a depth of 5 micrometers was performed by 7-micrometer width of face. Baking was performed for 10 minutes after it and in the 100-degree C ambient atmosphere. Next, the above-mentioned ingredient was put to the steam of the mixture of an alkylation silicon amine ($\text{Si}_3(\text{CH}_3)(2\text{NH})$) and an alkylation germanium amine (germanium3 (CH_3)) (2NH) on 30-pascal conditions under the nitrogen air current (b). It carried out for 50 minutes with the steam temperature of 195 degrees C. The ratio of the mixture of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine was set to 1 to 10.

[0038] Consequently, H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted even by depth of 8 micrometers by Si (CH_3)₃ and germanium (CH_3)₃ at a rate of 1 to 5 (c). It asked for the permutation rate by IR analysis and NMR analysis. Moreover, it improved even to 1.566 that the refractive index of the silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) was 1.562. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0039] Next, by the usual approach, after removing said resist, optical waveguide as applied the silanol mold organic siloxane system macromolecule of the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this so that it may become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and shown in (d) and drawing 1 was obtained. This thing was thermally stable to 250 degrees C.

[0040] Optical waveguide was formed like example 2 example 1. However, the silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (2) by the parent macromolecule in a quartz substrate was used for the substrate. Exposure conditions were performed for 45 minutes with 28 pascals and the steam temperature of 200 degrees C under the nitrogen air current. The alkylation silicon amine ($\text{Si}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(2\text{NH})$) and the alkylation germanium amine (germanium3 (C_2H_5)) (2NH) were used by the mixed ratio of 1 to 12.

[0041] Consequently, H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted even by depth of 8 micrometers by Si (C_2H_5)₃ and germanium (C_2H_5)₃ at a rate of 1 to 6. Moreover, it

improved even to 1.567 that the refractive index of the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (2) was 1.563. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0042] After removing a resist, the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the formula (2) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this was applied so that it might become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and optical waveguide as shown in drawing 1 was obtained. This thing was thermally stable to 252 degrees C.

[0043] Optical waveguide was formed like example 3 example 1. However, the silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit as which structure is expressed in a formula (1) by the parent macromolecule in an oxidation silicon substrate, and a formula (2) was used for the substrate. Exposure conditions were performed for 40 minutes with 31 pascals and the steam temperature of 210 degrees C under the nitrogen air current. The alkylation silicon amine ($\text{Si}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{NH})$) and the alkylation germanium amine (germanium $_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{NH})$) were used by the mixed ratio of 1 to 4.

[0044] Consequently, H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted even by depth of 8 micrometers by $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ and germanium $(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ at a rate of 1 to 2. Moreover, it improved even to 1.565 that the refractive index of the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) and a formula (2) was 1.563.

Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0045] Then, after resist clearance, the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this, and a formula (2) was applied so that it might become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and optical waveguide as shown in drawing 1 was obtained. This thing was thermally stable to 255 degrees C.

[0046] Optical waveguide was formed like example 4 example 1. However, the oxidation silicon substrate was used for the substrate. The copolymer which has the repeat unit expressed with the repeat unit as which structure is expressed in a formula (1), and a formula (3) was used for the parent macromolecule (basic material). Exposure conditions were performed for 40 minutes with 31 pascals and the steam temperature of 210 degrees C under the nitrogen air current. The alkylation silicon amine ($\text{Si}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{NH})$) and the alkylation germanium amine (germanium $_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{NH})$) were used by the mixed ratio of 1 to 14.

[0047] Consequently, H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted by depth of 8 micrometers by $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ and germanium $(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ at a rate of 1 to 7. Moreover, it improved even to 1.566 that the refractive index of the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a formula (1) and a formula (3) was 1.564. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0048] Then, after removing a resist, the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this, and a formula (3) was applied so that it might become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and optical waveguide as shown in drawing 1 was obtained. This thing was thermally stable to 255 degrees C.

[0049] The same result was obtained even if it used the repeat unit expressed with a formula (4), (5), (6), (7), or (8) instead of the repeat unit expressed with the formula (3) of five to example 9 example 4. namely, the substitution reaction by the alkylation silicon amine and the alkylation germanium amine -- the refractive index of the permutation section -- an example 5 -- 1.562-1.564 -- an example 6 -- to 1.562-1.565, in the example 7, in the example 8, it improved to 1.563-1.566, and improved by 1.562-1.564, and the example 9 1.563-1.565. Moreover, the heat-resistant temperature of the obtained optical waveguide was [at 249 degrees C and an example 8] 252 degrees C by 252 degrees C and the example 7 in 254 degrees C and an example 6 in

the example 5 in 251 degrees C and an example 9. The presentation ratio and creation conditions of a parent macromolecule of each example are shown in a table 1.

[0050] The same result was obtained even if it used the repeat unit expressed with a formula (2) instead of the repeat unit expressed with the formula (1) of ten to example 15 examples 4-9. The presentation ratio and creation conditions of a parent macromolecule of each example are shown in a table 1.

[0051] Optical waveguide was formed like example 16 example 1. However, the alumina ceramics substrate was used for the substrate. The copolymer macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the repeat unit as which structure is expressed in a formula (1), and a formula (2), and a formula (8) was used for the parent macromolecule.

Exposure conditions were performed for 50 minutes with 31 pascals and the steam temperature of 220 degrees C. An amine is a methylation germanium amine (germanium(CH₃)₂NH) (it used.).

[0052] Consequently, 70% of H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted even by depth of 8 micrometers by germanium (CH₃)₃. Moreover, it improved even to 1.567 that the refractive index of the copolymer macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a formula (1) and a formula (2) and a formula (8) was 1.564. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0053] After removing a resist, the copolymer macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this, and a formula (2), and a formula (8) was applied so that it might become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and optical waveguide as shown in drawing 1 was obtained. This thing was thermally stable to 260 degrees C.

[0054] The same result was obtained even if it used the copolymer macromolecule which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with a formula (3), the repeat unit expressed with (4), the repeat unit expressed with (5), the repeat unit expressed with (6), or (7) instead of the repeat unit expressed with the formula (8) of 17 to example 21 example 16.

namely, the substitution reaction by the methylation germanium amine -- the refractive index of the permutation section -- an example 17 -- 1.561-1.564 -- an example 18 -- 1.562-1.564 -- in the example 19, to 1.563-1.565, in the example 20, it improved to 1.563-1.565, and improved by the example 21 1.562-1.564. Moreover, the heat-resistant temperature of the obtained optical waveguide was [at 253 degrees C and an example 20] 253 degrees C by 253 degrees C and the example 19 in 255 degrees C and an example 18 in the example 17 in 255 degrees C and an example 21. The presentation ratio and creation conditions of a parent macromolecule of each example are shown in a table 1.

[0055] It carried out almost like example 22 example 1. As shown in drawing 2, on the gallium arsenide substrate, it applied so that structure might dissolve the silanol mold organic siloxane system giant molecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) in methyl isobutyl ketone and might become 15-micrometer thickness with a spin coat method, and the resist pattern with a pattern width of face [of 30 micrometers] and a thickness of 5 micrometers was applied by the usual approach (a) and on it. Baking was performed for 10 minutes after it and in the 100-degree C ambient atmosphere. Next, the above-mentioned ingredient was put to the steam of the mixture of an alkylation silicon amine (Si₃ (CH₃))₂NH) and an alkylation germanium amine (germanium₃ (CH₃))₂NH) (b). Exposure conditions were performed for 40 minutes with 31 pascals and the steam temperature of 210 degrees C. The mixed ratio of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine was set to 1 to 16.

[0056] Consequently, H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted even by depth of 10 micrometers by Si (CH₃)₃ and germanium (CH₃)₃ at a rate of 1 to 8 (c). Moreover, it improved even to 1.570 that the refractive index of the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) was 1.563. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 1.0% or less, and the optical waveguide of a multimode can be formed.

[0057] It applies so that structure may dissolve the silanol mold organic siloxane system giant molecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) in methyl isobutyl ketone and may become 10-micrometer thickness with a spin coat method further, after removing a resist. On it then, again The same process as the above-mentioned which applies a resist pattern with a pattern width of face [of 30 micrometers] and a thickness of 5 micrometers, and is further put to a steam with an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine was repeated twice, and was performed (d, e).

[0058] The resist of a final process was removed after it and optical waveguide as applied the silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this so that it may become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and shown in (f) and drawing 2 was obtained. Here, the optical waveguide of the multimode whose width of face and depth of a core are 30 micrometers, respectively was obtained. This thing was thermally stable to 252 degrees C.

[0059] The same result was obtained also when the copolymer which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (2) instead of or a formula (1), and a formula (2) was used. [the parent macromolecule (silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (1)) of an example 23 and 24 examples 22] That is, by the substitution reaction by the alkylation silicon amine and the alkylation germanium amine, the refractive index of the permutation section improved to 1.564-1.571 in the example 23, and improved to 1.563-1.570 in the example 24. Moreover, the heat-resistant temperature of the obtained optical waveguide was 251 degrees C in 250 degrees C and an example 24 in the example 23. Creation conditions are shown in a table 1.

[0060] As shown in example 25 drawing 3, on the silicon substrate, it applied so that the silanol mold organic siloxane system giant molecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) might be dissolved in methyl isobutyl ketone and it might become 15-micrometer thickness with a spin coat method, and the resist pattern with a width of face [of 7 micrometers] and a thickness of 5 micrometers was applied (a) and on it. Baking was performed for 10 minutes after it and in the 100-degree C ambient atmosphere. Next, the above-mentioned ingredient was put to the steam of the mixture of an alkylation silicon amine ($\text{Si}_3(\text{CH}_3)(2\text{NH})$) and an alkylation germanium amine ($\text{germanium}_3(\text{CH}_3)(2\text{NH})$) (b). Exposure conditions were performed for 40 minutes with 31 pascals and the steam temperature of 210 degrees C here.

[0061] The mixture ratio of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine was set to 1 to 10.

[0062] Consequently, H of the OH radical of a parent macromolecule was permuted even by depth of 8 micrometers by $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and germanium $(\text{CH}_3)_3$ at a rate of 1 to 5 (c). Moreover, it improved even to 1.567 that the refractive index of the organic siloxane system macromolecule expressed with a formula (1) was 1.563. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0063] Then, after removing a resist, the organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this was applied so that it might become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and the optical waveguide of the first pass eye shown in drawing 3 was obtained.

[0064] Furthermore, on this, it applied so that the organic siloxane system giant molecule which is the same mixed presentation as a first pass eye and which is shown by the formula (1) might be dissolved in methyl isobutyl ketone and it might become 15-micrometer thickness with a spin coat method, and a different resist pattern from a first pass eye was applied. Moreover, baking was performed for 10 minutes after it and in the 100-degree C ambient atmosphere. Next, the above-mentioned ingredient was put to the steam of the mixture of an alkylation silicon amine ($\text{Si}_3(\text{CH}_3)(2\text{NH})$) and an alkylation germanium amine ($\text{germanium}_3(\text{CH}_3)(2\text{NH})$) on the same conditions as a first pass eye (d). Consequently, H of the OH radical of a formula (1) was permuted even by depth of 8 micrometers by $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and germanium $(\text{CH}_3)_3$ at a rate of 1 to 5 also by this layer (e). Moreover, it improved even to 1.567 that the refractive index of the

RANORU mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with a formula (1) was 1.563. Consequently, it was shown that the relative index difference of the core section and the clad section becomes 0.3% or less, and the optical waveguide of a single mode can be formed.

[0065] Then, after carrying out resist clearance, the optical waveguide of the shape of a polymorphism and the multilayer mold which applies the silanol mold organic siloxane system macromolecule which has the repeat unit expressed with the formula (1) which methyl isobutyl ketone was made to dissolve on this so that it may become 10-micrometer thickness with a spin coat method, and is shown in (f) and drawing 3 was obtained. This thing was thermally stable to 251 degrees C.

[0066] When what used the silanol mold organic siloxane system macromolecule shown in the 26 to example 48 examples 2-24 for the two-layer eye shown in the example 25 with the 1st layer, and produced it was made into examples 26-48, the optical waveguide of the shape of a polymorphism and multilayer structure was obtained similarly.

[0067] Change of the refractive index by the substitution reaction In the example 26, by 1.563-1.565, and the example 28 in 1.562-1.564, and an example 27 1.562-1.565, [1.562-1.564, and an example 29] [1.563-1.565, and an example 30] [1.561-1.564, and an example 31] In the example 32, by 1.563-1.565, and the example 34 in 1.562-1.564, and an example 33 1.563-1.565, [1.562-1.565, and an example 35] [1.563-1.565, and an example 36] [1.562-1.564, and an example 37] In the example 38, by 1.561-1.563, and the example 40 in 1.562-1.564, and an example 39 1.562-1.565, [1.562-1.565, and an example 41] [1.563-1.565, and an example 42] [1.564-1.567, and an example 43] In the example 44, it was [at 1.563-1.565, and an example 47] 1.563-1.565 by 1.562-1.565, and the example 46 in 1.563-1.565, and an example 45 in 1.564-1.566, and an example 48.

[0068] In the example 26, the heat-resistant temperature of the obtained optical waveguide by 253 degrees C and the example 27 255 degrees C, In the example 28, in 256 degrees C and an example 29, by 251 degrees C and the example 30 252 degrees C, In the example 31, in 253 degrees C and an example 32, by 249 degrees C and the example 33 251 degrees C, In the example 34, in 252 degrees C and an example 35, by 251 degrees C and the example 36 250 degrees C, In the example 37, in 252 degrees C and an example 38, by 259 degrees C and the example 39 250 degrees C, an example 40 -- 252 degrees C and an example 41 -- 251 degrees C and an example 42 -- in 258 degrees C and the example 43, it was [at 250 degrees C and an example 46 / in 251 degrees C and an example 47] 251 degrees C by 251 degrees C and the example 45 in 252 degrees C and an example 44 in 250 degrees C and an example 48.

[0069]

[A table 1]

表 1

実施例 番号	母体高分子の組成比(%)			アミンのアルキル基		基 板	混合比 シリコンアミン: ゲルマニウムアミン	曝露条件		
	シラノール型		(3)~(8)	シリコン アミン	ゲルマニ ウムアミン			蒸気圧 (Pa)	蒸気温度 (℃)	曝露時間 (分)
	(1)	(2)								
1	100	—	—	メチル	メチル	シリコン	1:10	30	195	50
2	—	100	—	エチル	エチル	石英	1:12	30	200	45
3	50	50	—	プロピル	プロピル	酸化シリコン	1:04	31	210	40
4	70	—	(9)30	プロピル	プロピル	酸化シリコン	1:14	31	210	40
5	70	—	(4)30	エチル	エチル	ガラス	1:10	30	195	50
6	75	—	(5)25	エチル	エチル	セラミックス	1:18	30	195	50
7	60	—	(8)40	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:10	30	195	50
8	70	—	(7)30	エチル	エチル	シリコン	1:12	30	195	50
9	80	—	(8)20	メチル	メチル	石英	1:14	30	195	50
10	—	70	(3)30	プロピル	プロピル	酸化シリコン	1:14	31	210	40
11	—	70	(4)30	エチル	エチル	ガラス	1:10	30	195	60
12	—	75	(5)25	エチル	エチル	セラミックス	1:18	30	195	50
13	—	60	(6)40	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:10	30	195	50
14	—	70	(7)30	エチル	エチル	シリコン	1:12	30	195	50
15	—	80	(8)20	メチル	メチル	石英	1:14	30	195	50
16	40	40	(8)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
17	40	40	(3)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
18	40	40	(4)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
19	40	40	(5)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
20	40	40	(6)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
21	40	40	(7)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
22	100	—	—	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:16	31	210	40
23	—	100	—	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:16	31	210	40
24	50	50	—	メチル	メチル	シリコン	1:10	31	210	40

[0070]

[Effect of the Invention] What is necessary is just according to this invention (claims 1-8), to apply the same macromolecule twice, in order that the spreading process of the raw material of macromolecule waveguide may obtain the waveguide of one layer unlike the conventional production approach, as shown in drawing 1. By the production approach of the conventional macromolecule waveguide, as shown in drawing 4, at least 3 times or more of spreading processes (the spreading process of the organic macromolecule which forms the clad in (a), the spreading process of the organic macromolecule which forms the core in (b), spreading process of the organic macromolecule which forms the up clad in (c)) are needed, using a different macromolecule. As mentioned above, in this invention, the efficiency of a making process can be increased and reduction of fabrication cost is attained.

[0071] Furthermore, according to this invention (claims 6 and 7), it becomes possible considering the silanol mold organic siloxane system macromolecule of a parent as various copolymers to control the refractive index of the clad section and the core section with a sufficient precision easily. That is, precision is easily improved by production of the optical waveguide of a single mode and a multimode.

[0072] Furthermore, according to this invention (claim 7), the silanol mold organic siloxane system macromolecule of a parent is used as the copolymer which has two or more kinds of repeat units, and if a unit is used repeatedly, the thing for which it does not have at least one hydroxyl group (OH) at all and for which the refractive index of the clad section and the core section is easily controlled with a sufficient precision only by the alkylation germanium amine will become possible. That is, production of the optical waveguide of a single mode and a multimode can be performed easily.

[0073] Furthermore, according to this invention (claim 8), it becomes possible to control the refractive index of the clad section and the core section by the mixing ratio of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine easily. That is, production of the optical waveguide of a single mode and a multimode can be performed easily.

[0074] Furthermore, according to this invention (claims 2-8), by applying a silanol mold organic siloxane system giant molecule, and repeating the process which puts the mixture of an alkylation germanium amine or an alkylation silicon amine, and an alkylation germanium amine twice [at least] or more using a different resist pattern, using the same resist pattern, the core

section can be made deep, and the optical waveguide of a single mode and a multimode can be easily produced with a sufficient precision, and the optical waveguide of multi-functionalization and multilayering can be produced easily.

[0075] furthermore -- according to this invention (claims 9 and 10) -- the copolymer presentation of a parent macromolecule -- moreover, the optical waveguide of multi-functionalization and multilayering can be offered by being able to offer the optical waveguide of a single mode and a multimode, and making it two-layer structure according to the substitutional rate of a trialkyl germanium NOKISHI radical.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is making process drawing by the structure sectional view of the single mode macromolecule optical waveguide of this invention.

[Drawing 2] It is making process drawing by the structure sectional view of the multimode macromolecule optical waveguide of this invention.

[Drawing 3] It is making process drawing by the structure sectional view of the shape of a polymorphism, and the multilayer mold macromolecule optical waveguide of this invention.

[Drawing 4] It is making process drawing by the structure sectional view of the macromolecule optical waveguide of a conventional method.

[Description of Notations]

1 A substrate, 2 A silanol mold organic siloxane system giant molecule, 3 A resist pattern, 4 The steam of an alkylation silicon amine and an alkylation germanium amine, 5 A core, 6 A clad, 7 An organic giant molecule, 8 A mask, 9 Flat-surface exposure ultraviolet radiation line.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

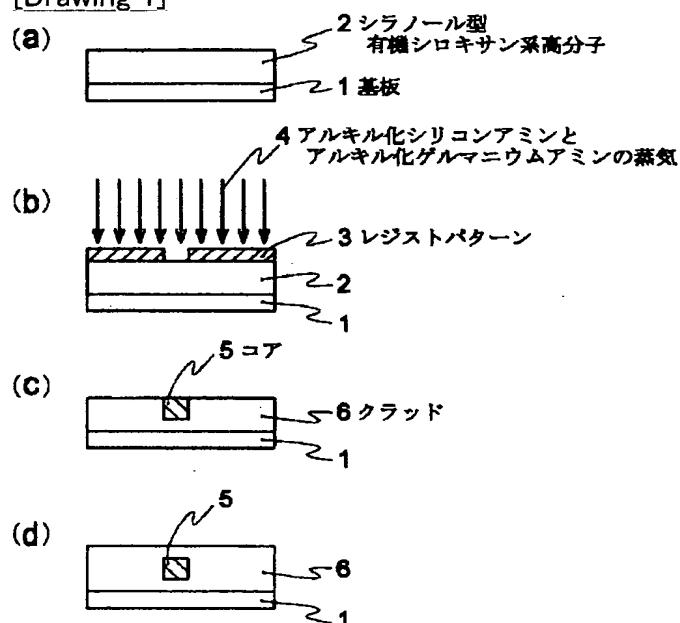
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

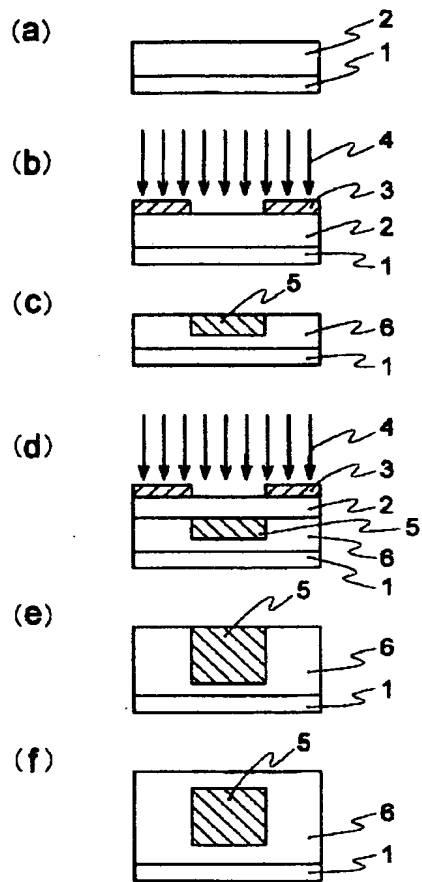
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

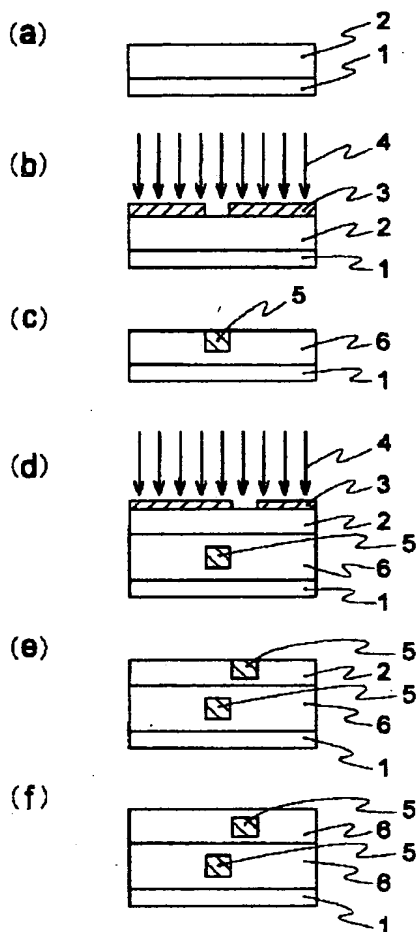
[Drawing 1]



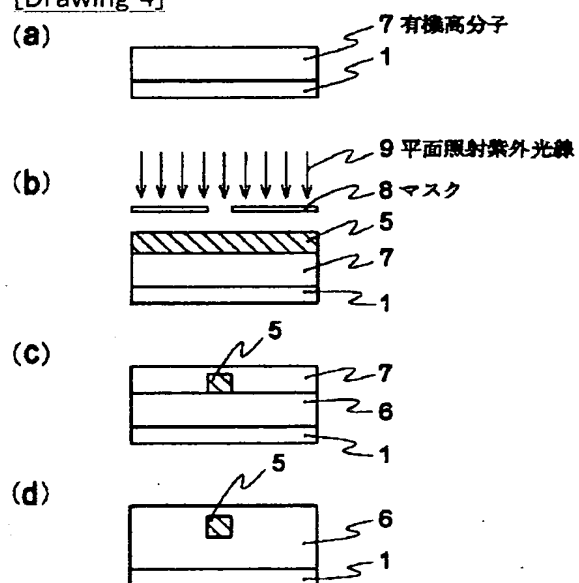
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-318248

(P2001-318248A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 6/12
6/13

識別記号

F I

G 0 2 B 6/12

テーマコード(参考)

N 2 H 0 4 7
M

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-139682(P2000-139682)

(22) 出願日 平成12年5月12日(2000. 5. 12)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 吉村 求

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 熊田 輝彦

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

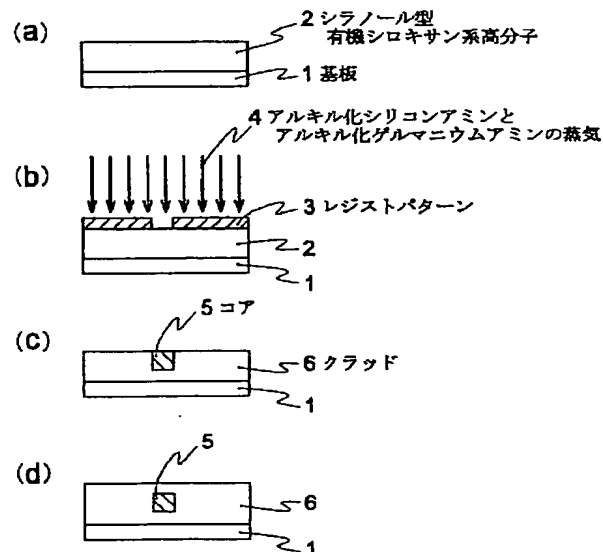
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子光導波路の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子導波路の原材料の塗布過程が同一の高分子を用いて2回で済み、作製工程を効率化させ製作コストの低減化を図る。シングルモードとマルチモードの導波路の作製が精度よく容易にできるようにするとともに、多機能・多層化の光導波路を容易に提供できるようにする。

【解決手段】 基板上にシラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、パターンニングしたのちに、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの蒸気に曝すことにより、コア部を形成する。



【特許請求の範囲】

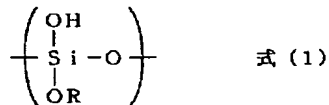
【請求項1】 基板上にシラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、その上にレジストを塗布してパターンニングしたのちに、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気に曝すことを特徴とする光導波路の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の工程を2回以上行ない、その都度、常に同じレジストパターンを用いることを特徴とする光導波路の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の工程を2回以上行ない、そのうちの少なくとも一度は他と異なるレジストパターンを用いることを特徴とする光導波路の製造方法。

【請求項4】 シラノール型有機シロキサン系高分子が式(1)で表わされる繰り返し単位を有する高分子である請求項1、2または3記載の光導波路の製造方法。

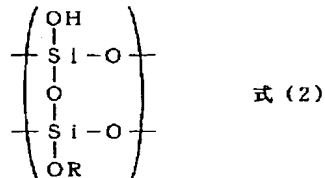
【化1】



(式(1)中、Rはハロゲンを有することができるアルキル基またはアルキル基もしくはハロゲンを有することができるフェニル基を表わす)

【請求項5】 シラノール型有機シロキサン系高分子が式(2)で表わされる繰り返し単位を有する高分子である請求項1、2または3記載の光導波路の製造方法。

【化2】



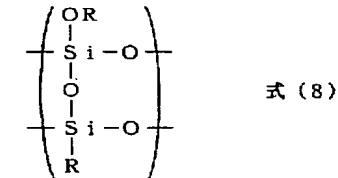
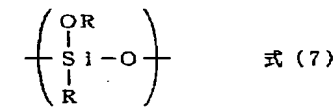
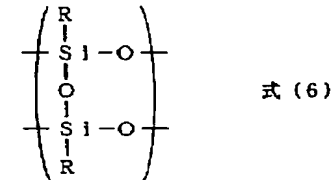
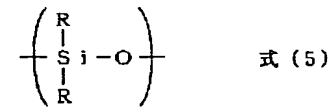
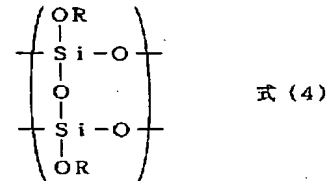
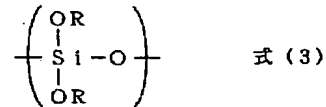
(式(2)中、Rはハロゲンを有することができるアルキル基またはアルキル基もしくはハロゲンを有することができるフェニル基を表わす)

【請求項6】 シラノール型有機シロキサン系高分子が式(1)で表わされる繰り返し単位と式(2)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体高分子である請求項1、2または3記載の光導波路の製造方法。

【請求項7】 シラノール型有機シロキサン系高分子が式(1)で表わされる繰り返し単位および/または式(2)で表わされる繰り返し単位と、式(3)で表わされる繰り返し単位、式(4)で表わされる繰り返し単位、式(5)で表わされる繰り返し単位、式(6)で表わされる繰り返し単位、式(7)で表わされる繰り返し単位および式(8)で表わされる繰り返し単位からなる群から選ばれた少なくとも1つの繰り返し単位を有する共重合体高分子である請求項1、2または3記載の光導

波路の製造方法。

【化3】



【請求項8】 アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合比率を適宜変化させることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7記載の光導波路の製造方法。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の方法によって製造される光導波路。

【請求項10】 クラッド部が、シラノール型有機シロキサン系高分子(母体高分子)からなり、コア部が、有機シロキサン系高分子の水酸基の一部または全部をトリアルキルゲルマノキシ基またはトリアルキルシロキシ基とトリアルキルゲルマノキシ基とで置換した構造を有する高分子からなる光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光導波路およびその製造方法に関し、くわしくは光情報通信機器において、光ファイバと連結させて光ファイバより送られてきた光情報を適宜処理して再び光ファイバに光情報を出力する機能を有する光導波路およびその製造方法に関す

る。

【0002】

【従来の技術】従来の光導波路には、石英ガラスおよび半導体などの無機材料系がよく用いられている。無機系光導波路、とくに石英系では、光ファイバとの結合損失が少なく、光通信に用いられている1.3 μ m帯および1.55 μ m帯の光の導波特性がとくに優れている。しかしながら、材質が脆いために物理的に破損しやすく、また、加工性にもおとり、大面積化も困難である（特開平10-3013号公報）。

【0003】無機材料では材料自身が重いこと、加工が容易でないこと、破損し易いことなどの問題から、有機材料を光導波路に用いる研究開発も行なわれている。有機材料としては、アクリレート系高分子、カーボネート系高分子、アミド系高分子、イミド系高分子、ウレタン系高分子およびエポキシ系高分子などが検討されている（特開平11-133254号公報、特開平11-23871号公報、特開平10-170739号公報、特開平10-332962号公報）。有機材料では、加工性が容易である、大面積化が可能であるなどの利点を有している（今村、高分子、43巻、4号、p. 271（1994））。また、柔軟性に富み形状も種々なものが考えられる（特開平11-38241号公報）。

【0004】しかしながら、高分子を構成している分子自身のC-H結合の赤外域での光吸収と、有機高分子導波路に吸着する水分によるO-H結合の赤外域での光吸収のために、光通信に用いられている1.3 μ m帯および1.55 μ m帯の光の導波特性が無機材料に比べて劣っている（特開平6-109936号公報）。また、石英光ファイバとの結合特性もわるく、結合損失が大きい。また、クラッド部とコア部とを形成するために、少なくとも2種類の高分子を用意する必要がある。さらに、集積基板との結合にははんだが用いられるがそのはんだ温度に耐えることが困難である（今村、高分子、43巻、4号、p. 271（1994））。また、基板との馴染みもわるい（特開昭61-240207号公報）。そのために、高分子導波路が基板から剥離する欠点がある。

【0005】この欠点を解決するために、有機シリコン系高分子を導波路材料にする研究が行なわれている（特開平6-109936号公報、特開平6-172533号公報、特開平5-66301号公報、特開平3-188402号公報、特開昭61-240207号公報）。シリコン系材料を基板に用いる場合には、導波路も同じシリコン系材料なのでお互いに馴染みがよく、剥離が起こり難く密着性がよくなる。また、シリコン系材料であるので、耐熱性もよく、有機シリコン系高分子を用いているために脆弱性も解決される。

【0006】このシリコン系材料の場合でもコア部とクラッド部との屈折率差を生じさせるために、種々の検討

がなされている。代表的な方法は、化学構造の異なる2種類のシリコン系高分子を用いる方法である。たとえば、置換基の有機性の部分を変えることである（特開平10-36511号公報）。もう一つには、有機シリコン系高分子の骨格のシリコン元素を他の3価および4価の金属元素で置き換えた有機置換基を有する高分子をコア材料に用いる方法である（特開平5-66301号公報）。この場合には、有機シリコン系高分子と他の金属元素を有する化合物とを反応させて、骨格のシリコン元素を他の金属元素に置換した別の高分子を作成して、この高分子をコア材料として用いる。このために有機シリコン系高分子の骨格を形成するシリコンを他の金属元素に置換する化学合成が必要になる。

【0007】さらに、このような材料系では、光導波路の作成は、基板上にまず有機シリコン系高分子を塗布し、その上に、コア材として用いる別の高分子を塗布し、コアパターンを形成し、さらにその上に、上部クラッドとして、有機シリコン系高分子を塗布することになる。すなわち、少なくとも、高分子の塗布過程が3回必要である。また、シリコンを置換させた別の金属系の高分子を合成する必要がある。

【0008】これまでの有機高分子系材料を用いた光導波路には、前述のような種々の問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の有機高分子系材料を用いた光導波路では、有機シリコン系高分子以外を用いた場合には、基板との馴染みがわるく、化学構造上のC-H結合と、材料に吸着する水分のO-H結合の近赤外域における吸収があるために、光通信で用いられる1.3 μ m域と1.55 μ m域での導波損失が大きくなる。また、対はんだ熱特性もわるく、さらに、石英ファイバとの結合損失も大きくなる。また、これらの問題点を解決するために有機シリコン系高分子を用いても、少なくとも2種類の高分子をコア材とクラッド材として用いる必要がある。最低でも、下部クラッド、コア、上部クラッドの形成のために最低3回の高分子の塗布過程とコア部のエッチング工程が必要となる。

【0010】本発明では、基板上にシラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、その上にレジストパターンを形成したのちに、アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気に曝す方法により高分子材料系の光導波路を形成し、前述した従来の技術の欠点を解決しようとするものである。

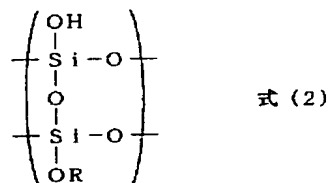
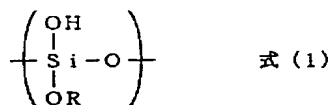
【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、基板上にシラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、その上にレジストを塗布してパターンニングしたのちに、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気（ベーパー）に曝すことを特徴とする光導波路の製

造方法（請求項1）、請求項1記載の工程を2回以上行ない、その都度、常に同じ像様の光照射を行なうことを特徴とする光導波路の製造方法（請求項2）、請求項1記載の工程を2回以上行ない、そのうちの少なくとも一度は他と異なる像様の光照射を行なうことを特徴とする光導波路の製造方法（請求項3）、シラノール型有機シロキサン系高分子に式（1）で表わされる高分子を用いた光導波路の製造方法（請求項4）、シラノール型有機シロキサン系高分子に式（2）で表わされる繰り返し単位を有する高分子を用いた光導波路の製造方法（請求項5）、シラノール型有機シロキサン系高分子に式（1）で表わされる繰り返し単位と式（2）で表わされる繰り返し単位を有する共重合体高分子を用いた光導波路の製造方法（請求項6）、シラノール型有機シロキサン系高分子に式（1）で表わされる繰り返し単位および／または式（2）で表わされる繰り返し単位と、式（3）で表わされる繰り返し単位、式（4）で表わされる繰り返し単位、式（5）で表わされる繰り返し単位、式（6）で表わされる繰り返し単位、式（7）で表わされる繰り返し単位および式（8）で表わされる繰り返し単位からなる群から選ばれた少なくとも1つの繰り返し単位を有する共重合体高分子を用いた光導波路の製造方法（請求項7）、アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合比率を適宜変化させることを特徴とする光導波路の製造方法（請求項8）、前記の方法によって製造される光導波路（請求項9）ならびにクラッド部がシラノール型有機シロキサン系高分子からなり、コア部がトリアルキルゲルマノキシ基を側鎖に有する有機シロキサン系高分子からなる光導波路（請求項10）に関する。

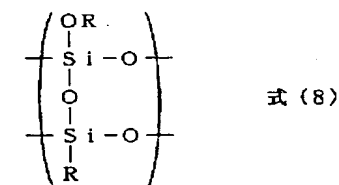
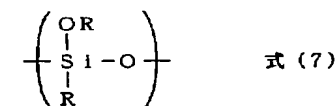
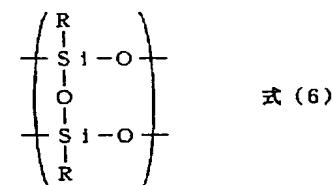
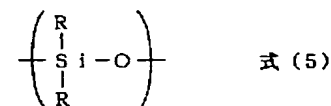
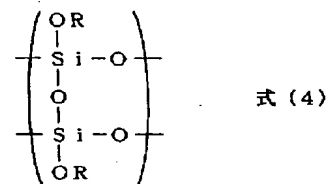
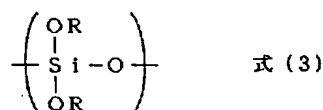
【0012】

【化4】



【0013】

【化5】



【0014】式（1）～（8）においてRはハロゲンを有することができるアルキル基またはアルキル基もしくはハロゲンを有することができるフェニル基を表わす。

【0015】

【発明の実施の形態】一般に、光導波路としては、屈折率の大きいコア部と、コア部を取り囲む屈折率の低いクラッド部を有する光導波路がある。本発明の光導波路は、クラッド部が、シラノール型有機シロキサン系高分子からなり、コア部が、シラノール型有機シロキサン系高分子の水酸基の一部または全部をトリアルキルゲルマノキシ基またはトリアルキルシロキシ基とトリアルキルゲルマノキシ基とで置換した構造を有する高分子からなる。

【0016】本発明の製造方法では、シラノール型有機シロキサン系高分子を母体高分子として光導波路を製造する。本発明によれば、シラノール型有機シロキサン系高分子を母体高分子として、コア部を形成する高分子のOH基がアルキル化ゲルマノキシ基（トリアルキルゲルマノキシ基）で置換された光導波路を得ることができる。

【0017】基板上にシラノール型有機シロキサン系高

分子を塗布し、その上にレジストを塗布してパターンニング（パターンを形成）したのち、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気に曝すことにより、シラノール型有機シロキサン系高分子の側鎖（OH基）にゲルマニウム元素（トリアルキルゲルマノキシ基）を置換させた成分からなる部分を形成させることができる。この部分は、屈折率が大きく、コア部とすることができる。

【0018】基板としては、たとえば、石英、シリコン、酸化シリコン、ガラス、セラミックス、ガリウム砒素などを用いることができる。

【0019】基本材料（母体材料）となるシラノール型有機シロキサン系高分子としては、たとえば、直鎖状高分子、ラダー型高分子を用いることができる。シラノール型有機シロキサン系高分子の分子量としては、10000～100000が好ましい。分子量が10000未満では高分子膜としての製膜性が不良になる傾向があり、100000をこえると高分子膜の膜質が不均一になる傾向がある。シラノール型有機シロキサン系高分子としては、たとえば、式（1）の繰り返し単位を有する高分子、式（2）の繰り返し単位を有する高分子、式

（1）の繰り返し単位と式（2）の繰り返し単位を有する共重合体高分子、式（1）の繰り返し単位および／または式（2）の繰り返し単位と、式（3）～式（8）のいずれかの繰り返し単位の少なくとも1つを有する共重合体高分子をあげることができる。すなわち、式（1）～式（8）で表わされる繰り返し単位およびその他の繰り返し単位を適宜組み合わせ得られるシラノール型有機シロキサン系高分子を用いることができる。式（1）～式（8）中、Rはアルキル基とすることができるが、アルキル基の炭素数は1～7であることが好ましく、より好ましくは1～5である。炭素数が5をこえると高分子のガラス転移点が低くなる傾向がある。

【0020】レジストの厚さは、通常3～10μmであり、5μm前後が好ましい。

【0021】アルキル化シリコンアミンとしては、たとえば、式（9）で表わされるトリアルキルシリコンアミンを用いることができる。アルキル化ゲルマニウムアミンとしては、たとえば、式（10）で表わされるトリアルキルゲルマニウムアミンを用いることができる。式

（9）および式（10）中、Rはアルキル基を表わし、好ましくは、炭素数が1～6、より好ましくは1～3のアルキル基を表わす。炭素数が6をこえると気相反応で置換を起こす反応効率が落ちる。

$(SiR_3)_2NH$ 式（9）

$(GeR_3)_2NH$ 式（10）

【0022】アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気の曝露は、たとえば、窒素気流中で行

なうことができる。

【0023】蒸気の曝露は、通常蒸気圧が100～10パスカルの間で行なうことができるが、30パスカル付近が好ましい。蒸気圧が100パスカルをこえるとアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンが気化しにくくなる傾向があり、逆に10パスカル未満では気化しすぎ、反応効率が落ちる傾向がある。

【0024】蒸気温度は、通常150～250℃とすることができるが、200℃付近が好ましい。蒸気温度が150℃未満ではアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンが気化しにくくなる傾向があり、逆に250℃をこえると気化しすぎ、反応効率が落ちる傾向がある。

【0025】蒸気の曝露は、通常は、30～60分間行なうことが好ましい。曝露時間が30分未満ではアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンによる置換反応が完了しない傾向があり、60分をこえると置換反応がコア形成部以外でも起こる傾向がある。

【0026】蒸気の曝露によってレジストが除去された部分のシラノール型有機シロキサン系高分子の側鎖（OH基）のHをアルキル化ゲルマニウムに置換することができ、その部分の屈折率を大きくすることができ、コア部とすることができる。この置換反応により、シラノール型有機シロキサン系高分子のシラノール部位がアルキル化シリコンアミンまたはアルキル化ゲルマニウムアミンと反応して、トリアルキルシロキシ基またはトリアルキルゲルマノキシ基となる。これらの置換基により、これらの部分の屈折率を元のシラノール型有機シロキサン系高分子部の屈折率よりも大きくすることができる。すなわち、コア部とすることができ、元のシラノール型有機シロキサン系高分子部をクラッド部とすることができる。

【0027】さらにこの上に、元のシラノール型有機シロキサン系高分子を溶媒に溶解させたものを塗布することにより、上部クラッド部を形成することができる。

【0028】すなわち、1種類の高分子のみを基本材料（母体高分子）として導波路を形成することができるとともに、高分子の塗布過程も2回で済む。さらに、コア部のエッチング工程も省くことができる。すなわち、コア部を形成するために屈折率の異なる別の高分子を新しく作成する必要もなく、その高分子を下部クラッド部の上に塗布し、かつ、導波路形状に露光・エッチングする必要もない。

【0029】シラノール型有機シロキサン系高分子を溶解させる溶媒としては、たとえば、メチルイソブチルケトンなどを用いることができる。メチルイソブチルケトンに溶解させるときのシラノール型有機シロキサン系高分子の濃度としては10～15重量%が好ましい。10重量%未満では粘度が低すぎるためにスピコート製膜が困難になる傾向があり、15重量%をこえると粘度が

高くなりすぎるためにスピンコート製膜が困難になる傾向がある。

【0030】上部クラッドの厚さは、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上部クラッドの厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満では導波光が漏れ出て導波損失が大きくなる傾向があり、 $25 \mu\text{m}$ をこえるとクラッド層内部にクラックが生じて導波光の散乱が大きくなり、導波損失が大きくなる傾向がある。

【0031】クラッド部とコア部との屈折率の違い、いわゆる比屈折率差は、光導波路の特性として極めて重要である。比屈折率差は、通常は、 $0.1 \sim 1.0\%$ とする。比屈折率差を 0.3% 以下とすることにより、シングルモードの光を導波させることができる。比屈折率差を 1.0% 以下とすることにより、マルチモードの光を導波させることができる。クラッド部とコア部の屈折率の制御は側鎖をゲルマニウム元素に置換する割合を制御することにより行なうことができる。

【0032】置換割合の制御は、たとえば、アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物において、それぞれのアミンの混合比を制御することにより行なうことができる。アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンの混合比率はモル比で $1:2 \sim 1:20$ の間で変化させることができる。アルキル化シリコンアミンを1としたときのアルキル化ゲルマニウムの比率が2より小さいとコア部の屈折率が充分には大きくなりすぎる傾向があり、20より大きいとコア部の屈折が大きくなりすぎる傾向がある。

【0033】また、側鎖にシラノール基を有しない繰返し単位とシラノール基を有する繰返し単位を有する共重合体高分子を基本材料（母体高分子）として、シラノール基を有する繰返し単位の割合を制御して、側鎖のゲルマニウム置換を行なうことにより、行なうことができる。

【0034】比屈折率差の特性以外に、コア部の形状を制御することにより、シングルモードとマルチモードの光をそれぞれ導波させることができる。コアの形状を $7 \mu\text{m}$ 角程度とすることにより、シングルモードの光を導波させることができる。一方、マルチモードの光は数十 μm 角の大きさのコアでも導波させることができる。コア部の形成および形状制御はレジストパターンの像様を制御することにより行なう。一方、深さについては、アルキル化ゲルマニウムアミンの曝露量により制御することができる。コアの深さを数十 μm にまで深くするには、基板上にシラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、常に同じレジストパターンを用いて、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気に曝す工程を少なくとも2回以上行なうことにより、達成することができる。この工程の繰返し回数は所望するコアの厚さにより決定することができる。

【0035】さらに、各導波路層でのコア形状を変えることにより、導波特性を変えることができる。基板上にシラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、レジストパターン形成後、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の蒸気に曝す工程を少なくとも2回以上行ない、各工程ごとのレジストパターンの像様を変えて行なうことにより達成することができる。すなわち、多層化光導波路を形成することができる。

【0036】基本材料のシラノール型有機シロキサン系高分子のアルキル基の水素原子をハロゲン元素で置換することにより、本発明の高分子光導波路の $1.3 \mu\text{m}$ と $1.55 \mu\text{m}$ の波長域での光導波特性をより向上させることができる。ハロゲン置換率は、 $70 \sim 100\%$ であることが好ましく、より好ましくは、 $85 \sim 100\%$ である。置換率が 70% 未満ではC-H結合による近赤外領域での吸収が増大する傾向があり、光通信で用いられる $1.3 \mu\text{m}$ および $1.55 \mu\text{m}$ の光の導波損失が大きくなる傾向がある。また、ハロゲン化フェニル基で置換することにより、耐熱性をより向上させることができる。ハロゲンとしてはフッ素が有効であるが、他のハロゲン元素でもよい。耐熱性を向上させることにより、チップ化する場合の耐はんだ特性を向上させることができる。本発明では、 250°C 程度以上の耐熱性を確保できることが期待される。

【0037】

【実施例】実施例1

図1に示すようにシリコン基板の上に、式(1)で表わされる繰返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子（母体高分子）を塗布し（a）、その上に、 $5 \mu\text{m}$ 厚さになるように感光性レジスト膜を塗布し、このレジスト膜を通常の方法で $7 \mu\text{m}$ 幅で $5 \mu\text{m}$ の深さのパターニングを行なった。そののち、 100°C の雰囲気中で10分間ベーキングを行なった。つぎに、アルキル化シリコンアミン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3_2\text{NH}$ ）とアルキル化ゲルマニウムアミン（ $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3_2\text{NH}$ ）との混合物の蒸気に、上記の材料を、窒素気流下30パスカルの条件で曝した（b）。蒸気温度 195°C で50分間行なった。アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物の比率は、1対10にした。

【0038】その結果、 $8 \mu\text{m}$ の深さにまで母体高分子のOH基のHが1対5の割合で $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ に置換された（c）。置換割合はIR分析とNMR分析により求めた。また、式(1)で表わされる繰返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子の屈折率が 1.562 であったのが、 1.566 にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は 0.3% 以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0039】つぎに、通常の方法で、前記レジストを除去したのちに、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)のシラノール型有機シロキサン系高分子をスピンコート法により10 μ m厚さになるように塗布して(d)、図1に示すような光導波路を得た。このものは、250℃まで熱的に安定であった。

【0040】実施例2

実施例1と同様にして光導波路を形成した。ただし、基板には石英基板を、母体高分子には式(2)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子を用いた。曝露条件は、窒素気流下28パスカル、蒸気温度200℃で45分間行なった。アルキル化シリコンアミン($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{NH}$)およびアルキル化ゲルマニウムアミン($\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{NH}$)を1対12の混合比率で用いた。

【0041】その結果、8 μ mの深さにまで母体高分子のOH基のHが1対6の割合で $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ と $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ に置換された。また、式(2)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子の屈折率が1.563であったのが、1.567にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は0.3%以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0042】レジストを除去したのち、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(2)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子をスピンコート法により10 μ m厚さになるように塗布して、図1に示すような光導波路を得た。このものは、252℃まで熱的に安定であった。

【0043】実施例3

実施例1と同様にして光導波路を形成した。ただし、基板には酸化シリコン基板を、母体高分子には構造が式

(1)で表わされる繰り返し単位と式(2)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子を用いた。曝露条件は、窒素気流下31パスカル、蒸気温度210℃で40分間行なった。アルキル化シリコンアミン($\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{NH}$)およびアルキル化ゲルマニウムアミン($\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{NH}$)を1対4の混合比率で用いた。

【0044】その結果、8 μ mの深さにまで母体高分子のOH基のHが1対2の割合で $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ と $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ に置換された。また、式(1)と式(2)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子の屈折率が1.563であったのが、1.565にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は0.3%以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0045】そこで、レジスト除去後、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)で表わされる繰り返し単位と式(2)で表わされる繰り返し単位を有す

る有機シロキサン系高分子をスピンコート法により10 μ m厚さになるように塗布して、図1に示すような光導波路を得た。このものは、255℃まで熱的に安定であった。

【0046】実施例4

実施例1と同様にして光導波路を形成した。ただし、基板には酸化シリコン基板を用いた。母体高分子(基本材料)には、構造が式(1)で表わされる繰り返し単位と式(3)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体を用いた。曝露条件は、窒素気流下31パスカル、蒸気温度210℃で40分間行なった。アルキル化シリコンアミン($\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{NH}$)およびアルキル化ゲルマニウムアミン($\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{NH}$)を1対14の混合比率で用いた。

【0047】その結果、8 μ mの深さに母体高分子のOH基のHが1対7の割合で $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ と $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ に置換された。また、式(1)で表わされる繰り返し単位と式(3)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子の屈折率が1.564であったのが、1.566にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は0.3%以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0048】そこで、レジストを除去したのち、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)で表わされる繰り返し単位と式(3)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子をスピンコート法により10 μ m厚さになるように塗布して、図1に示すような光導波路を得た。このものは、255℃まで熱的に安定であった。

【0049】実施例5～9

実施例4の式(3)で表わされる繰り返し単位の代わりに、式(4)、(5)、(6)、(7)または(8)で表わされる繰り返し単位を用いても同様の結果が得られた。すなわち、アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンによる置換反応によって、置換部の屈折率が、実施例5では1.562から1.564に、実施例6では1.562から1.565に、実施例7では1.563から1.566に、実施例8では1.562から1.564、実施例9では1.563から1.565に向上した。また、得られた光導波路の耐熱温度は、実施例5では254℃、実施例6では252℃、実施例7では249℃、実施例8では251℃、実施例9では252℃であった。各実施例の母体高分子の組成比と作成条件は表1に示す。

【0050】実施例10～15

実施例4～9の式(1)で表わされる繰り返し単位の代わりに式(2)で表わされる繰り返し単位を用いても同様の結果が得られた。各実施例の母体高分子の組成比と作成条件は表1に示す。

【0051】実施例16

実施例1と同様にして光導波路を形成した。ただし、基板にはアルミナセラミクス基板を用いた。母体高分子には、構造が式(1)で表わされる繰り返し単位と式

(2)で表わされる繰り返し単位と式(8)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体高分子を用いた。曝露条件は、31パスカル、蒸気温度220℃で50分間行なった。アミンはメチル化ゲルマニウムアミン($(\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{NH})$)のみを用いた。

【0052】その結果、8 μm の深さにまで母体高分子のOH基のHの70%が $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ に置換された。また、式(1)で表わされる繰り返し単位と式(2)で表わされる繰り返し単位と式(8)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体高分子の屈折率が1.564であったのが、1.567にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は0.3%以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0053】レジストを除去後、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)で表わされる繰り返し単位と式(2)で表わされる繰り返し単位と式(8)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体高分子をスピコート法により10 μm 厚さになるように塗布して、図1に示すような光導波路を得た。このものは、260℃まで熱的に安定であった。

【0054】実施例17~21

実施例16の式(8)で表わされる繰り返し単位の代わりに、式(3)で表わされる繰り返し単位、(4)で表わされる繰り返し単位、(5)で表わされる繰り返し単位、(6)で表わされる繰り返し単位または(7)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体高分子を用いても同様の結果が得られた。すなわち、メチル化ゲルマニウムアミンによる置換反応によって、置換部の屈折率が、実施例17では1.561から1.564に、実施例18では1.562から1.564に、実施例19では1.563から1.565に、実施例20では1.563から1.565に、実施例21では1.562から1.564に向上した。また、得られた光導波路の耐熱温度は、実施例17では255℃、実施例18では253℃、実施例19では253℃、実施例20では255℃、実施例21では253℃であった。各実施例の母体高分子の組成比と作成条件は表1に示す。

【0055】実施例22

実施例1とほぼ同様に行なった。図2に示すように、ガリウム砒素基板の上に、構造が式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子をメチルイソブチルケトンに溶解させてスピコート法により15 μm 厚さになるように塗布し(a)、その上に通常の方法で、パターン幅30 μm 、厚さ5 μm のレジストパターンを塗布した。そのうち、100℃の雰囲気中で10分間ベーキングを行なった。つぎに、アル

キル化シリコンアミン($(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$)とアルキル化ゲルマニウムアミン($(\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$)との混合物の蒸気に、上記の材料を曝した

(b)。曝露条件は、31パスカル、蒸気温度210℃で40分間行なった。アルキル化シリコンアミンおよびアルキル化ゲルマニウムアミンの混合比率は、1対16にした。

【0056】その結果、10 μm の深さにまで母体高分子のOH基のHが1対8の割合で $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ に置換された(c)。また、式(1)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子の屈折率が1.563であったのが、1.570にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は1.0%以下になりマルチモードの光導波路を形成できることが示された。

【0057】そこで、レジストを除去したのち、さらに、構造が式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子をメチルイソブチルケトンに溶解させてスピコート法により10 μm 厚さになるように塗布し、その上に、再び、パターン幅30 μm 、厚さ5 μm のレジストパターンを塗布し、さらにアルキル化シリコンアミンおよびアルキル化ゲルマニウムアミンとの蒸気に曝す、前述と同様の工程を2回繰り返し行なった(d、e)。

【0058】そのうち、最終工程のレジストを除去し、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子をスピコート法により10 μm 厚さになるように塗布して(f)、図2に示すような光導波路を得た。ここでは、コアの幅と深さがそれぞれ30 μm のマルチモードの光導波路を得た。このものは、252℃まで熱的に安定であった。

【0059】実施例23および24

実施例22の母体高分子(式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子)の代わりに、式(2)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子、または式

(1)で表わされる繰り返し単位と式(2)で表わされる繰り返し単位を有する共重合体を用いたときも同様の結果を得た。すなわち、アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンによる置換反応によって、置換部の屈折率が、実施例23では1.564から1.571に、実施例24では1.563から1.570に向上した。また、得られた光導波路の耐熱温度は、実施例23では250℃、実施例24では251℃であった。作成条件は表1に示す。

【0060】実施例25

図3に示すようにシリコン基板の上に、式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子をメチルイソブチルケトンに溶解させてスピ

ンコート法により15 μ m厚さになるように塗布し
(a)、その上に幅7 μ m、厚さ5 μ mのレジストパターンを塗布した。そののち、100℃の雰囲気中で10分間ベーキングを行なった。つぎに、アルキル化シリコンアミン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$) とアルキル化ゲルマニウムアミン ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$) との混合物の蒸気に、上記の材料を曝した(b)。曝露条件は、ここでは31パスカル、蒸気温度210℃で40分間行なった。

【0061】アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物比率は、1対10にした。

【0062】その結果、8 μ mの深さにまで母体高分子のOH基のHが1対5の割合で $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ に置換された(c)。また、式(1)で表わされる有機シロキサン系高分子の屈折率が1.563であったのが、1.567にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は0.3%以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0063】そこで、レジストを除去したのち、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)で表わされる繰り返し単位を有する有機シロキサン系高分子をスピコート法により10 μ m厚さになるように塗布して、図3に示す第一層目の光導波路を得た。

【0064】さらに、この上に、第一層目と同じ混合組成である、式(1)で示される有機シロキサン系高分子をメチルイソブチルケトンに溶解させてスピコート法により15 μ m厚さになるように塗布し、第一層目とは異なるレジストパターンを塗布した。また、そののち、100℃の雰囲気中で10分間ベーキングを行なった。つぎに、アルキル化シリコンアミン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$) とアルキル化ゲルマニウムアミン

($\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NH}$) との混合物の蒸気に、上記の材料を第一層目と同様の条件で曝した(d)。その結果、この層でも8 μ mの深さにまで式(1)のOH基のHが1対5の割合で $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ に置換された(e)。また、式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン系高分子の屈折率が1.563であったのが、1.567にまで向上した。この結果、コア部とクラッド部との比屈折率差は0.3%以下になりシングルモードの光導波路を形成できることが示された。

【0065】そこで、レジスト除去したのち、この上にメチルイソブチルケトンに溶解させた式(1)で表わされる繰り返し単位を有するシラノール型有機シロキサン

系高分子をスピコート法により10 μ m厚さになるように塗布して(f)、図3に示す多形状・多層型の光導波路を得た。このものは、251℃まで熱的に安定であった。

【0066】実施例26~48

実施例2~24で示したシラノール型有機シロキサン系高分子を実施例25で示した1層目と2層目に用いて作製したものを実施例26~48としたところ、同様に、多形状・多層構造の光導波路を得た。

【0067】置換反応による屈折率の変化は、実施例26では1.562から1.564、実施例27では1.563から1.565、実施例28では1.562から1.564、実施例29では1.563から1.565、実施例30では1.561から1.564、実施例31では1.562から1.565、実施例32では1.562から1.564、実施例33では1.563から1.565、実施例34では1.562から1.565、実施例35では1.563から1.565、実施例36では1.562から1.564、実施例37では1.563から1.565、実施例38では1.562から1.564、実施例39では1.561から1.563、実施例40では1.562から1.565、実施例41では1.563から1.565、実施例42では1.564から1.567、実施例43では1.562から1.565、実施例44では1.563から1.565、実施例45では1.562から1.565、実施例46では1.563から1.565、実施例47では1.564から1.566、実施例48では1.563から1.565であった。

【0068】得られた光導波路の耐熱温度は、実施例26では253℃、実施例27では255℃、実施例28では256℃、実施例29では251℃、実施例30では252℃、実施例31では253℃、実施例32では249℃、実施例33では251℃、実施例34では252℃、実施例35では251℃、実施例36では250℃、実施例37では252℃、実施例38では259℃、実施例39では250℃、実施例40では252℃、実施例41では251℃、実施例42では258℃、実施例43では252℃、実施例44では251℃、実施例45では250℃、実施例46では251℃、実施例47では250℃、実施例48では251℃であった。

【0069】

【表1】

表 1

実施例 番号	母体高分子の組成比(%)			アミンのアルキル基		基 板	混合比 シリコンアミン: ゲルマニウムアミン	曝露条件		
	シラノール型 (1)	(2)	(3)~(8)	シリコン アミン	ゲルマニ ウムアミン			蒸気圧 (Pa)	蒸気温度 (℃)	曝露時間 (分)
1	100	—	—	メチル	メチル	シリコン	1:10	30	195	50
2	—	100	—	エチル	エチル	石英	1:12	30	200	45
3	50	50	—	プロピル	プロピル	酸化シリコン	1:04	31	210	40
4	70	—	(3)30	プロピル	プロピル	酸化シリコン	1:14	31	210	40
5	70	—	(4)30	エチル	エチル	ガラス	1:10	30	195	50
6	75	—	(5)25	エチル	エチル	セラミックス	1:18	30	195	50
7	60	—	(6)40	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:10	30	195	50
8	70	—	(7)30	エチル	エチル	シリコン	1:12	30	195	50
9	80	—	(8)20	メチル	メチル	石英	1:14	30	195	50
10	—	70	(3)30	プロピル	プロピル	酸化シリコン	1:14	31	210	40
11	—	70	(4)30	エチル	エチル	ガラス	1:10	30	195	50
12	—	75	(5)25	エチル	エチル	セラミックス	1:18	30	195	50
13	—	60	(6)40	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:10	30	195	50
14	—	70	(7)30	エチル	エチル	シリコン	1:12	30	195	50
15	—	80	(8)20	メチル	メチル	石英	1:14	30	195	50
16	40	40	(8)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
17	40	40	(3)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
18	40	40	(4)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
19	40	40	(5)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
20	40	40	(6)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
21	40	40	(7)20	—	メチル	アルミナセラミックス	0:100	31	220	50
22	100	—	—	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:16	31	210	40
23	—	100	—	メチル	メチル	ガリウム砒素	1:16	31	210	40
24	50	50	—	メチル	メチル	シリコン	1:10	31	210	40

20

【0070】

【発明の効果】本発明（請求項1～8）によれば、従来の作製方法とは異なり、図1に示すように高分子導波路の原材料の塗布過程が1層の導波路を得るために同一の高分子を2回塗布するだけで済む。従来の高分子導波路の作製方法では、図4に示すように、異なる高分子を用いて、かつ、少なくとも3回以上の塗布過程（a）でのクラッドを形成する有機高分子の塗布過程、（b）でのコアを形成する有機高分子の塗布過程、（c）での上部クラッドを形成する有機高分子の塗布過程）が必要となる。以上より、本発明では、作製工程を効率化でき製作コストの低減が可能となる。

【0071】さらに、本発明（請求項6および7）によれば、母体のシラノール型有機シロキサン系高分子を種々の共重合体として、クラッド部とコア部の屈折率を精度よく容易に制御することが可能になる。すなわち、シングルモードとマルチモードの光導波路の作製が精度よく容易にできる。

【0072】さらに、本発明（請求項7）によれば、母体のシラノール型有機シロキサン系高分子を2種類以上の繰り返し単位を有する共重合体とし、少なくとも1つの水酸基（OH）を全く有さない繰り返し単位を用いれば、アルキル化ゲルマニウムアミンのみで、クラッド部とコア部の屈折率を精度よく容易に制御することが可能になる。すなわち、シングルモードとマルチモードの光導波路の作製が容易にできる。

【0073】さらに、本発明（請求項8）によれば、クラッド部とコア部の屈折率を、アルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合比により容

易に制御することが可能になる。すなわち、シングルモードとマルチモードの光導波路の作製が容易にできる。

【0074】さらに、本発明（請求項2～8）によれば、シラノール型有機シロキサン系高分子を塗布し、同じレジストパターンを用いて、または異なるレジストパターンを用いて、アルキル化ゲルマニウムアミンまたはアルキル化シリコンアミンとアルキル化ゲルマニウムアミンとの混合物を曝す工程を少なくとも2回以上繰り返すことにより、コア部を深くしてシングルモードとマルチモードの光導波路を精度よく容易に作製でき、また、多機能化・多層化の光導波路を容易に作製できる。

【0075】さらに、本発明（請求項9および10）によれば、母体高分子の共重合体組成によって、またトリアルキルゲルマノキシ基の置換率によって、シングルモードとマルチモードの光導波路を提供することができ、また2層構造にすることによって、多機能化・多層化の光導波路を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のシングルモード高分子光導波路の構造断面図による作製工程図である。

【図2】 本発明のマルチモード高分子光導波路の構造断面図による作製工程図である。

【図3】 本発明の多形状・多層型高分子光導波路の構造断面図による作製工程図である。

【図4】 従来法の高分子光導波路の構造断面図による作製工程図である。

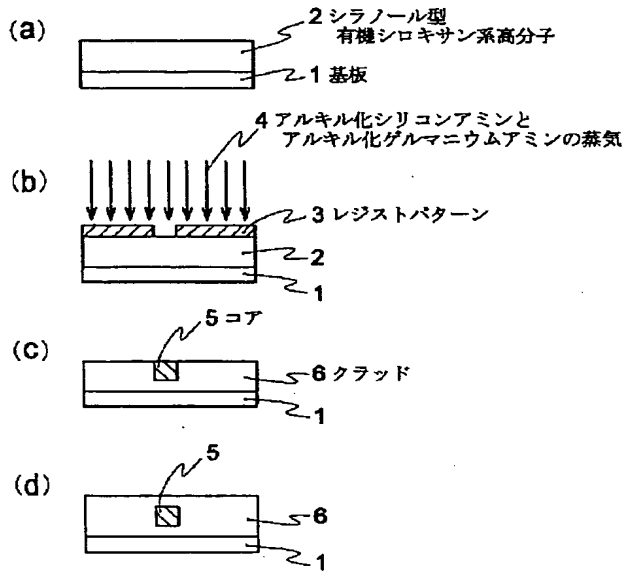
【符号の説明】

1 基板、2 シラノール型有機シロキサン系高分子、
3 レジストパターン、4 アルキル化シリコンアミン

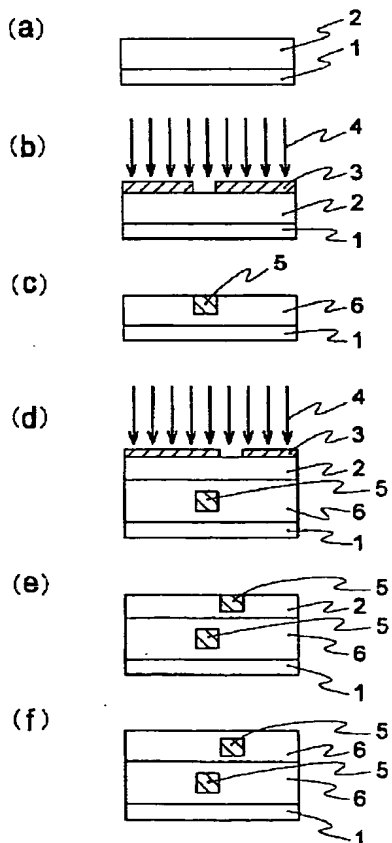
とアルキル化ゲルマニウムアミンの蒸気、5 コア、6
クラッド、7 有機高分子、8 マスク、9 平面照

射紫外光線。

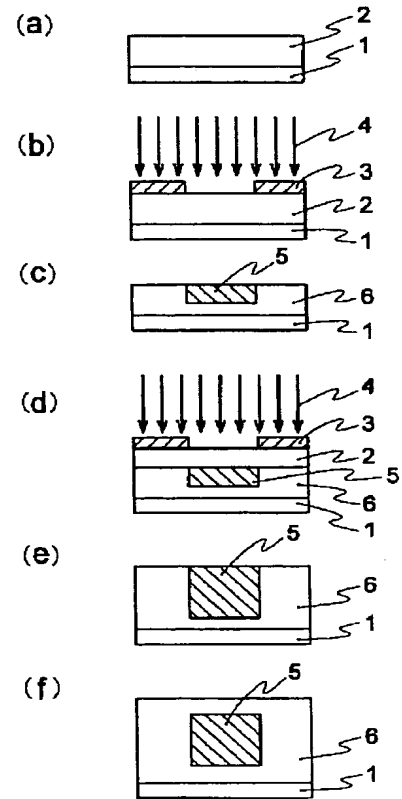
【図1】



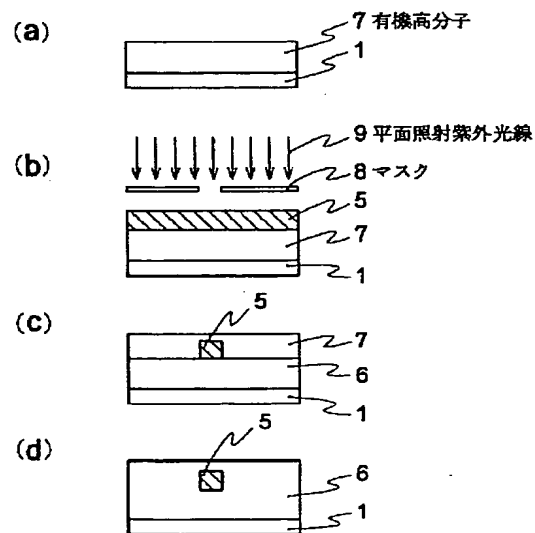
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 平松 星紀
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 南 伸太郎
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 中尾 之泰
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 西岡 孝博
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 蔵田 哲之
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
Fターム(参考) 2H047 KA04 PA02 PA21 PA24 PA28
QA05 QA07 TA43